

环氧树脂的增韧研究进展

张瑞珠 贾新杰* 李林杰 王重洋

(华北水利水电大学机械学院, 郑州 450045)

摘 要 环氧树脂是一种性能优良的基体材料,在机械、电子电器和交通运输等领域扮演着重要的角色。然而由于其具有高度交联的网状结构使其韧性差、脆性大,限制了其进一步推广应用。对环氧树脂改性常用的包括橡胶弹性体、热塑性树脂(TP)、互穿聚合物网络(IPNs)、超支化聚合物(HBP)、热致性液晶聚合物(TLCP)、核/壳结构聚合物(CSLP)和刚性微纳米粒子等增韧改性方法。对上述方法进行了梳理和评述,分析了各种增韧改性方法的发展、机理、优点和不足,展望了环氧树脂增韧的未来发展方向。

关键词 环氧树脂,增韧,改性,研究进展

Research progress on epoxy resin toughening

Zhang Ruizhu Jia Xinjie Li Linjie Wang Chongyang

(School of Mechanical Engineering, North China University of Water Resource and Electripower,
Zhengzhou 450045)

Abstract Epoxy resin is a kind of excellent matrix material, which plays an important role in the fields of machinery, electronics, transportation and so on. However, due to the high degree of toughness and brittleness of highly crosslinked network structure, the application of material is limited. Several methods of the modification of EP (including rubber elastomer, thermoplastic resin, interpenetrating polymer networks, hyperbranched polymer, thermotropic liquid crystal polymer, core-shell structure polymer, rigid particles) were reviewed. And the development, mechanism, advantages and disadvantages of various toughening methods were analyzed. Finally the future development direction of EP toughening were discussed.

Key words epoxy resin, toughening, modification, research progress

环氧树脂由环氧基和固化剂的相互作用而形成的三维交联网状高聚物^[1],是一种性质十分优良的基体材料,由于其优异的贮存稳定性、电气性能、耐腐蚀性、耐热性和工艺性等特点,被广泛应用于机械、电子电器、航空航天、绝缘材料、汽车、建筑及轻工等领域。然而,由于未改性的环氧树脂固化后会呈现出交联度很高的三维网络状构造,这使得其制得的产品质脆、韧性差、抗冲击性和耐疲劳性能较差,在某些重要领域的推广应用受到了限制。基于上述原因,环氧树脂的增韧改性成了科研人员关注的焦点和热点。笔者全面梳理和评价了几种常见的增韧改性环氧树脂的方法,以期为该领域提供进一步深入研究的参考方向。

1 环氧树脂改性方法

1.1 橡胶弹性体

采用橡胶弹性体对环氧树脂进行增韧是一类相对较早,较为传统的方法。20 世纪 60 年代末期,McGarry 等^[2]增韧改性环氧树脂时首次采用了加入端羧基丁腈橡胶(CTBN)的方式对环氧树脂进行增韧改性,取得了较好的效果。橡胶弹性体在环氧树脂固化过程中会形成“海岛结构”(即微观分离状态),使得环氧树脂的韧性得到了极大的增强,能够满足高冲击强度的要求^[3-4]。然而,橡胶弹性体在增韧环氧树脂固化物体系的同时,由于环氧树脂体系在固化反应过程中的相分离不充分,也伴随着玻璃

基金项目:河南省创新型科技团队项目(C20150017);郑州市重点实验室项目(郑科技[2014]3 号-10)

作者简介:张瑞珠(1963-),女,博士,教授,硕士生导师,主要从事新材料及表面改性技术等方面的研究。

联系人:贾新杰(1991-),男,硕士,主要从事新材料方面的研究。

化转变温度(T_g)以及弹性模量下降,热稳定性的下降限制了其在高温场合的推广应用。

橡胶弹性体增韧成效好坏的主要影响因素包括以下两个方面:(1)能否均匀分散在液态环氧树脂之中,即与液态环氧树脂之间是否具有良好的相容性;(2)是否含有能够与环氧树脂液体橡胶相互作用的活性基团(氨基、羧基等),在固化过程中能否顺利进行且均匀分散在环氧树脂基体之中。除上述两方面因素之外,橡胶析出后的粒子大小、橡胶粒子本身的韧性也会影响增韧的效果。常用的橡胶弹性体有 CTBN、聚氨酯(PU)液体橡胶和氯丁橡胶等。Liu 等^[5]研究了 CTBN 改性的 901 型环氧树脂和绕性覆铜板之间的粘接作用。研究表明,该方法可以改善环氧树脂体系的物理性能和粘接性能。这主要由于 CTBN 能够与环氧树脂相互反应,在固化过程中析出均匀分布在环氧树脂基体之中的颗粒分散相。吴传芬等^[6]研究了 CTBN 对环氧树脂体系的增韧效果的影响。结果表明:CTBN 抑制了环氧体系的固化反应,使得固化过程的时间明显延长。

1.2 热塑性树脂(TP)

为克服橡胶弹性体增韧的不足,国内外学者在 20 世纪 80 年代开始采用 TP 对环氧树脂进行改性的研究。孔剪切屈服理论、颗粒撕裂吸收能量理论等理论均可以描述 TP 增韧环氧树脂的机理,这与橡胶弹性体对环氧树脂改性增韧机理并没有本质的差异。由于 TP 具有优异的韧性、强度和耐热性等优点,在用其对环氧树脂进行改性时,不仅能显著提高材料体系的韧性以及抗疲劳特性,还不会使环氧树脂固化物的模量和耐热性下降^[7-8]。

TP 对环氧树脂增韧效果的主要影响因素是在环氧树脂中的相结构。由于材料力学性能和热力学性能主要以材料体系中的连续相为主,所以 TP 能否在聚合反应诱导相分离的过程中发生相反转进而形成连续性结构,会直接影响 TP 的增韧效果。常见的 TP 有以下几种:聚砜(PSF)、聚醚酰亚胺(PI)^[9]、聚醚酮(PEK)^[10]、聚醚砜(PES)^[11]和聚碳酸酯(PC)等。

1.3 互穿聚合物网络(IPNs)

IPNs 是由两种以上(包括两种)组成和构型存在差异的共聚物或者均聚物不间断的彼此贯串捆绑、缠绕交联而构成的一种特殊多相共混体系。理论上的 IPNs 应该表现出均聚物的动态力学性能,因为理想的 IPNs 应该是可以和环氧树脂基体完全共容的。当固化反应发生时,因增韧剂 IPNs 不能

参加反应而被分离出来,成为新的分散相,分散出来的 IPN 增韧颗粒(其直径通常为几微米)就成为环氧树脂增韧的关键因素所在。银纹的发展扩充遇到 IPNs 的分散相颗粒就会诱发其发生转向、分支等,从而吸收扩展破坏能,使得材料在受到外来的破坏应力条件下能够阻止初始裂纹进一步扩展成为破坏性裂纹;此外,分散相在环氧树脂体系受到外来作用力条件下,还可以使环氧树脂交联网络产生变形、拉伸和空洞化等损耗裂纹扩展的能量,从而提高环氧树脂体系的韧性。

由于 IPNs 增韧的环氧树脂体系是一种材料以物理贯穿的方式无规则地与另一种材料共混而制得,两者并不是以化学键结合的方式混合在一起,使得 IPNs 改性增韧的环氧树脂呈现出比普通共混聚合物更加优良的增韧效果。IPNs 增韧改性环氧树脂的方法不仅可以提高环氧树脂体系的韧性和抗冲击能力,还不会降低其热稳定性和拉伸强度,甚至还稍有提高。组分比、交联网络的构造、穿插顺序和交联程度等是影响 IPNs 增韧环氧树脂的主要因素。Kostrzewa 等^[12]制备了聚氨酯(PU)和双酚 A 型环氧树脂的接枝型 IPNs。研究表明:在 PU 的添加量为 5%(wt,质量分数,下同)或 10%条件下,聚氨酯和环氧树脂的相容性比较好,改性环氧树脂的弯曲性能、冲击强度等均有明显提升,且环氧树脂固化物中没有明显的相分离结构。

1.4 超支化聚合物(HBP)

自 Boogh 等^[13]首次将 HBP 对环氧树脂的增韧改性以来,这一领域得到了迅猛的发展。HBP 是通常采用 AB_n 或者 A_2 和 B_n (其中 n 大于 2)结构的小分子之间的重复反应而获得的具有相似结构的聚合物,其分子量的大小随重复反应次数的增加而迅速增大^[14]。HBP 改善环氧树脂韧性的优点^[15]主要包括以下几个方面:(1)HBP 的活性基团可以参与固化反应,和环氧树脂基体形成立体网状结构,大大提高了固化效率;(2)HBP 的粒子大小和球状结构可防止有害粒子过滤效应的发生,起到内增韧的效果;(3)HBP 的球状结构和环氧树脂基体之间的相容性十分良好,可降低材料体系的收缩率。此外,相比线型聚合物,HBP 能够在相同的相对分子质量的情况下表现出更加优良的化学反应活性、溶解度以及更低的黏度。因此,同时具有 TP 的高耐热性、橡胶的低黏度等优点的 HBP 增韧方法,在增韧环氧树脂领域内受到了越来越多的关注。

然而,由于 HBP 中具有很多端基,环氧树脂基

体中的超支化粒子四周会发生扭曲变形,从而使得 HBP 无法完全取代普通环氧树脂固化物。超支化固化剂通常需要配合一般的固化剂进行使用,而不能单独使用。总体而言,HBP 增韧环氧树脂是一种很有前景的增韧方法,增韧空间比较大。这主要是 HBP 增韧的可控性较强,可以根据不同需要嫁接不同的功能基团,从而使得其分子链的缠绕减少、难以结晶,还能够以调控环氧树脂结构和相态的方式改善其相容性和溶解性。张博等^[16]采用核一步法制备了端环氧基超支化聚酯(EHP)。研究结果表明:在 EHP 用量为 15g 条件下,EHP 对环氧树脂的增韧改性效果最好。张美杰等^[17]采用超支化聚氨酯对环氧树脂进行改性增韧,合成了一种环氧树脂复合材料。研究结果表明:在超支化聚氨酯的用量为 10% 条件下,环氧树脂复合材料的抗冲击性能达到最大,约 32.02kJ/m²。

1.5 热致性液晶聚合物(TLCP)

TLCP 是含有一定量的柔性间隔链和大量刚性介晶单元(酯类、联苯类等)在 T_{CL} 与 T_I (T_{CL} 为晶态转为液晶态的温度, T_I 为液晶态转为无序液晶的温度)的温度之间形成的晶态聚合物。总体而言,可将 TLCP 的增韧机理概括为裂纹-钉锚作用机理、微纤增韧机理和银纹-剪切带屈服理论等的综合影响的结果。由于 TLCP 粒子在材料中的“海岛”式结构会破坏环氧树脂的连续相,TLCP 能够在外力场的作用下在原位形成以分散相形式存在的微纤或颗粒;由于其具有易取向、自增强等特性,能够在应力作用下诱发产生剪切带和微裂纹,从而损耗大量断裂能,使其能进一步改善环氧树脂体系的韧性和强度^[18]。

由于 TLCP 特殊的结构特点,不仅使得其具有自增强、高模量和高强度等优良特性,还使其在增加环氧树脂韧性的同时保障材料体系的耐热性和力学性能不受影响。徐淑权等^[19]研究了液晶环氧树脂对 E-51 的影响。结果表明:树脂体系的固化速度随着液晶树脂含量的增大而加快;树脂体系的冲击强度和弯曲强度在液晶树脂用量为 7% 条件下,达到最大;其拉伸强度在液晶树脂用量为 10% 条件下达到最大。

1.6 核/壳结构聚合物(CSLP)

CSLP 是经由乳液聚合两种以上(包括两种)单体而成的聚合物复合粒子。CSLP 粒子的核与壳具备的功能并不相同,这主要是其内外富集的聚合物组分存在差异,呈现出较为特别的双层或者多层构

造。空穴化-塑性形变是 CSLP 粒子增韧环氧树脂的主要机制。作为应力集中体的 CSLP 粒子,不仅能够引起剪切带和银纹消耗能量,还能够阻碍银纹进一步恶化;此外,CSLP 粒子改善材料的粘接强度和韧性的另一种方式是从环氧树脂界面脱粘,从而消耗环氧树脂因弹性形变而产生的弹性势能^[20]。

采用 CSLP 对环氧树脂进行增韧具有以下优点:(1)增韧的成效不低于液体橡胶的增韧成效,同时 T_g 没有明显下降,具有良好的热稳定性能;(2)CSLP 增韧的可控性比较强,可以控制粒子的大小、形态等设计出具有不同结构、性能的核壳橡胶,使得包覆粒子可以均匀分散在环氧树脂基体中,提高增韧效果。CSLP 与环氧树脂共混的前后,其组成、形态、颗粒的大小与分布的情况是相同的,即不受固化过程的影响。此外,两者混合还能够减小固化物体系的内应力,改善抗冲击性能和粘接强度。汪源等^[21]选用微皂核壳乳液制得了一种新型的 CSLP 粒子。结果表明:通过改善 CSLP 粒子的核、壳之间或者壳与环氧树脂基体之间的界面粘合力 and 相容性,能使核层更充分地消耗破坏能,提高环氧树脂体系的抗冲击性能。

1.7 纳米刚性粒子

利用各种理化方法,在环氧树脂中引入无机粒子是对环氧树脂改性增韧的一种常见方法,其机理较为复杂,主流理论有孔洞剪切屈服理论、银纹铆钉理论等。无机刚性粒子按尺寸的大小可以分为微米级和纳米级。微米级的粒子加入会使得环氧树脂的点度增大,从而影响体系的加工性能;纳米粒子的尺寸非常小,能够与环氧树脂的极性基团之间产生远远大于范德华力的相互作用力,从而可以产生更理想的结合强度力大小适中的交界面,使形成微裂纹更多、消耗能量的作用更强,也使得银纹在环氧树脂体系中扩展时受刚性粒子的阻碍、钝化作用而发生停滞,最终改善环氧树脂体系的韧性^[22]。纳米刚性粒子具有比表面积大、自身模量高和硬度大等特点;作为硬质点引入环氧树脂体系后,刚性纳米粒子的表面活性基团易与环氧树脂基体发生键合作用,增强基体结合的强度,充分发挥两者的优异特性。

总体而言,纳米刚性粒子增韧环氧树脂的原理^[23]可以概括以下三个方面:(1)当环氧树脂固化物发生变形时,刚性纳米粒子能够促使应力集中产生,其附近的环氧树脂基体就会屈服,从而吸收大量破坏能,避免破坏性裂纹的产生;(2)在环氧树脂体系受到拉应力时,由于刚性纳米粒子的拉伸变形率

远远小于环氧树脂的拉伸变形率,从而使得刚性纳米粒子会从环氧树脂与刚性纳米粒子的交互界面上部分脱离,形成空穴,吸收裂纹扩展能量,阻碍裂纹进一步恶化;(3)由于刚性纳米粒子具有较大的比表面积,因此其与环氧树脂基体接触的表面积也相应较大,并且纳米刚性颗粒的表面有大量活性基团和不饱和残键,能够与环氧树脂基团之间产生化学交联,从而使得环氧树脂体系在受到应力时能够产生更多的裂纹,消耗更多的能量,最终改善环氧树脂固化物体系的韧性。然而,采用纳米刚性粒子增韧环氧树脂体系会使得材料的流变特性不稳定,影响其加工成型;此外由于纳米粒子的高表面能引起纳米粒子发生团聚,不能均匀分散在环氧树脂体系中,一般可采用偶联剂处理或超声波分散的方式,使纳米粒子能够更均匀地分散在环氧树脂体系中,然而效果并不是十分理想。为了解决上述问题,改善纳米刚性粒子增韧环氧树脂体系的效果,就需要采用更先进的技术来改良纳米刚性粒子与环氧树脂基体的相容性。Ghosh 等^[24]采用超声波分散法将纳米二氧化钛均匀分散在环氧树脂基体中,研究表明,在纳米二氧化钛用量为 10% 条件下,分散效果达到最佳,环氧树脂体系的 T_g 和热稳定性都有所提升。

2 结语

随着工业需求的不断提高,对环氧树脂的各项指标也提出了更加严苛的要求。虽然科研人员已在环氧树脂的增韧改性方面做了大量较为深入的探究,也取得了令人欣喜的效果,但还是无法满足工业发展的要求。今后的研究可从以下几方面着手:(1)通过复配形式,合理采用多种技术,使其能够协同增韧;(2)寻找新的物理性能优异、能与环氧树脂更好相容的增韧材料;(3)研究新工艺和新设备,使环氧树脂增韧技术实现产业化、系列化。

参考文献

- [1] 宋盛菊,杨法杰,褚庭亮,等.环氧树脂增韧方法及增韧剂的研究进展[J].中国印刷与包装研究,2013,5(5):9-24.
- [2] McGarry F J, Willner A M. Toughening of an epoxy resin by an elastomer second phase[C]. Cambridge: MIT, 1968.
- [3] 陈青,宫大军,魏伯荣,等.端羧基丁腈橡胶改性环氧树脂的研究[J].绝缘材料,2011,44(2):30-33.
- [4] Akbari R, Beheshty M H, Shervin M. Toughening of dicyanide-amide-cured DGEBA-based epoxy resins by CTBN liquid rubber[J]. Iranian Polymer Journal, 2013, 22(5): 313-324.
- [5] Liu L Z, Zhang H, Zhang N, et al. The preparation and application of CTBN modified epoxy adhesive[J]. Pigment & Resin

Technology, 2014, 44(6): 358-363.

- [6] 吴传芬,陈文静,林长红,等.橡胶弹性体增韧环氧树脂的结构与性能研究[J].热固性树脂,2014,29(3):40-44.
- [7] 杜明,孙有利,刘野,等.聚醚改性环氧树脂胶粘剂性能研究及前景展望[J].黑龙江科学,2012,3(3):38-41.
- [8] Yun N G, Won Y G, Kim S C. Toughening of carbon fiber/epoxy composite by inserting polysulfone film to form morphology spectrum[J]. Polymer, 2004, 45(20): 6953-6958.
- [9] Figueruelo J E, Gómez C M, Monzó I S, et al. Thermodynamic study on phase equilibrium of epoxy resin/thermoplastic blends[J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2008, 40(4): 677-687.
- [10] Zhang X J, Yi X S, Xu Y Z. Cure-induced phase separation of epoxy/DDA/PEK-C composites and its temperature dependency[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 109(4): 2195-2206.
- [11] Zhang J, Guo Q, Fox B L. Study on thermoplastic-modified multifunctional epoxies: influence of heating rate on cure behaviour and phase separation[J]. Composites Science & Technology, 2009, 69(7): 1172-1179.
- [12] Kostrzewa M, Hausnerova B, Bakar M, et al. Property evaluation and structure analysis of polyurethane/epoxy graft interpenetrating polymer networks[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(3): 1722-1730.
- [13] Boogh L, Pettersson B, Manson J A E. Dendritic hyperbranched polymers as tougheners for epoxy resins[J]. Polymer, 1999, 40(9): 2249-2261.
- [14] Gao C, Yan D. Hyperbranched polymers: from synthesis to application[J]. Prog Polym Sci, 2004, 29(3): 183-275.
- [15] 陈健,杨云峰.环氧树脂增韧改性研究进展[J].工程塑料应用,2014,42(5):130-133.
- [16] 张博,王汝敏,江浩,等.超支化聚合物增韧改性环氧树脂的研究[J].工程塑料应用,2014,42(11):6-10.
- [17] 张美杰,赵秀丽.超支化聚氨酯增韧环氧树脂的性能研究[J].化工新型材料,2014,42(9):155-157,226.
- [18] 杨永锋,唐耿平,程海峰,等.环氧树脂增韧改性研究进展[J].材料导报,2010,24(15):85-88,93.
- [19] 徐淑权,蔡建,秦旭峰,等.液晶环氧树脂增韧改性 E-51 树脂体系性能研究[J].包装工程,2016,38(5):99-102.
- [20] 李英,郑水蓉,汪前莉,等.增韧改性环氧树脂的最新研究进展[J].中国胶粘剂,2013,28(7):47-52.
- [21] 汪源,王源升.不同结构聚合物核壳粒子对环氧树脂的增韧改性[J].高分子材料科学与工程,2012,28(2):23-27.
- [22] 陈西宏,孔磊,雷定锋,等.环氧树脂增韧改性研究进展[J].中国胶粘剂,2015,30(9):45-48,59.
- [23] Liang Y L, Pearson R A. Toughening mechanisms in epoxy-silica nanocomposites (ESNs) [J]. Polymer, 2009, 50(20): 4895-4905.
- [24] Ghosh P K, Pathak A, Goyat M S, et al. Influence of nanoparticle weight fraction on morphology and thermal properties of epoxy/TiO₂ nanocomposite[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2012, 31(17): 1180-1188.

收稿日期:2017-05-05

修稿日期:2018-06-24